

氏名                      羅      楨      煥

授与した学位      博   士

専攻分野の名称      工   学

学位授与番号      博甲第2275号

学位授与の日付      平成13年   9月30日

学位授与の要件      自然科学研究科物質科学専攻

(学位規則第4条第1項該当)

学位論文の題目      75℃低温電解二酸化マンガン製造の工業化に関する研究

論文審査委員      教授   田里伊佐雄      教授   阪田 祐作      教授   高田 潤

#### 学位論文内容の要旨

電解二酸化マンガンは工業的には約 95℃の硫酸マンガン-硫酸水溶液でチタン陽極を用いて電解生産され、主にアルカリマンガン乾電池用活物質として使われている。省エネルギーの観点から低温電解の実現が望まれて来たが、75℃のような低温での電解では陽極のチタンが不働態化を起し電解を続行できないので、グラファイト電極しか使えないと言われて来た。グラファイト電極では機械的強度が低く電析物の剥離工程に問題がある。これらの問題を克服する低温（75℃）電解工業化のための研究が必要である。

本研究では、グラファイト板とチタン格子からなるハイブリット陽極を新たに考案し、剥離工程の機械化を容易にすることを検討し、75℃低温電解の見通しがついた。また、チタン電極を用い懸濁浴電解で75℃でもチタンが不働態化を起さない条件を検討し、チタンは75℃電解でも電解二酸化マンガン粉を  $1.0 \text{ g dm}^{-3}$  の濃度で存在させ、攪拌して懸濁させると、不働態化を起さないことが分かり、75℃低温電解の見通しがついた。

75℃低温電解で得た電解二酸化マンガンをもとに400℃、4時間熱処理してリチウム一次電池用二酸化マンを調製し、30℃と-20℃の放電特性を調べ、-20℃での放電電圧と放電容量が95℃電解二酸化マンガンから調製したものに比べ優れていることを明らかにした。

75℃電解で得た電解二酸化マンガンからリチウム二次電池用マンガン酸リチウム

( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を合成し、リチウム二次電池の充放電特性を調べ、95℃電解物に比べ75℃電解物の方が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の合成反応が進行しやすく、また充放電特性も優れていることを明らかにした。リチウム一次電池用二酸化マンガンの調製及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 合成に適した電解二酸化マンガンは多孔度の高いものが良く、電位差滴定で多孔度を評価できることを示した。

本研究の結果により、ハイブリッド電極を用いる電解あるいは懸濁浴とチタン電極を用いる電解で75℃でも工業電解が行える見通しがついた。

本研究は、電解二酸化マンガン製造の電解温度の低温化に関する研究の一環として現行電解の95℃を75℃にし、75℃工業電解実現のために克服しなければならない陽極の問題の解決と75℃電解物の性質を明らかにするために行われた。研究業績は以下のように要約できる。

1) グラファイト板とチタン格子からなるハイブリッド陽極を考案し、グラファイトの機械的強度の低さを補い、かつ析出電解二酸化マンガンを経極から剥がし易くすることで、75℃電解の見通しをつけた。2) チタンを経極に用いる現行の電解で温度を95℃から75℃にして電解を行うと、チタンが不働態化を起し電解を続行できない。しかし、75℃でも電解二酸化マンガン粉を懸濁した懸濁電解方式を採用することで、チタンが不働態化しないことを見付け、75℃電解が可能であることを明らかにした。3) 95℃電解生成二酸化マンガンが主にアルカリマンガン乾電池に使われるのに対し、75℃電解のものはリチウム一次電池用二酸化マンガンの調製やリチウム二次電池用正極のマンガン酸リチウムの合成に使えると考え、75℃電解生成電解二酸化マンガンの性質を調べた。75℃電解二酸化マンガンの400℃加熱物は、カメラ用リチウム一次電池に求められる-20℃での優れた放電特性を可能にし、また、この電解二酸化マンガンとリチウム塩から合成したマンガン酸リチウムはリチウム二次電池用正極として優れた充放電特性を示すことを明らかにした。

以上のように、本研究は、電解二酸化マンガン製造を現行の95℃から75℃に変えられる見通しを付けた。これは熱エネルギーの節約と作業環境の著しい改善を可能にするもので、工学的意義は大きいし、低温電解で二酸化マンガンを作れないという考えを打破するという点で学術的意義もある。よって、本論文は博士の学位に値するものと認める。